

ETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE-BASED COPOLYMER ELASTOMER**Publication number:** JP2002179737**Publication date:** 2002-06-26**Inventor:** OTSUKA MASAO; TSUKAMOTO MITSURU; OTANI MITSUHIRO; MORIKAWA TATSUYA; SAITO HIDEYA**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:****- International:** F16L11/04; C08F210/02; C08F214/28; C08K5/14; C08L23/08; F16L11/04; C08F210/00; C08F214/00; C08K5/00; C08L23/00; (IPC1-7): C08F210/02; C08F214/28; C08K5/14; C08L23/08; F16L11/04**- European:** C08F210/02**Application number:** JP20010113799 20010412**Priority number(s):** JP20010113799 20010412; JP20000308069 20001006**Also published as:**

-  WO0231006 (A1)
-  US6963015 (B2)
-  US2004030049 (A1)

Report a data error here**Abstract of JP2002179737**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene-hexafluoropropylene-based copolymer having necessary and enough amine resistance while keeping heat resistance, oil resistance, chemical resistance or the like similar to those of conventional fluororubber, suitable to a hose and a seal for automobile engine oil. **SOLUTION:** This ethylene-hexafluoropropylene-based copolymer comprises 35 to 60 mol% of ethylene structural unit, 25 to 50 mol% of hexafluoropropylene structural unit and 0 to 15 mol% of a structural unit derived from a monomer copolymerizable with these, having 60 wt.% or more fluorine content and 3,000 to 500,000 number average molecular weight.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-179737

(P2002-179737A)

(43)公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 F 210/02
214/28
C 0 8 K 5/14
C 0 8 L 23/08
F 1 6 L 11/04

識別記号

F I
C 0 8 F 210/02
214/28
C 0 8 K 5/14
C 0 8 L 23/08
F 1 6 L 11/04

デーマコード*(参考)
3 H 1 1 1
4 J 0 0 2
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願2001-113799(P2001-113799)
(22)出願日 平成13年4月12日 (2001.4.12)
(31)優先権主張番号 特願2000-308069(P2000-308069)
(32)優先日 平成12年10月6日 (2000.10.6)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル
(72)発明者 大塚 正男
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 塚本 充郎
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内
(74)代理人 100065226
弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体エラストマー

(57)【要約】

【課題】 自動車のエンジンオイル用のホースやシールに好適かつ、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要充分な耐アミン性を有するエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体を提供する。

【解決手段】 エチレン構造単位35~60モル%、ヘキサフルオロプロピレン構造単位25~50モル%およびこれらと共に重合可能なモノマーから誘導される構造単位0~15モル%からなる共重合体であって、フッ素含有量が60重量%以上で、数平均分子量が3000~500000のエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン構造単位35～60モル%、ヘキサフルオロプロピレン構造単位25～50モル%およびこれらと共に重合可能なモノマーから誘導される構造単位0～15モル%からなる共重合体であって、フッ素含有量が60重量%以上で、数平均分子量が3000～500000のエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体。

【請求項2】 前記共重合可能なモノマーが、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、バーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、トリフルオロエチレン、フッ化ビニルおよびプロピレンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の共重合体。

【請求項3】 エチレン構造単位45～60モル%、ヘキサフルオロプロピレン構造単位35～50モル%およびテトラフルオロエチレン構造単位1～10モル%からなる共重合体である請求項1記載の共重合体。

【請求項4】 ムーニー粘度(1+4, 100°C)が60～200である請求項1記載の共重合体。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体と加硫剤とを含む加硫可能な組成物。

【請求項6】 請求項5記載の加硫可能な組成物を加硫して得られるエラストマー加硫物。

【請求項7】 自動車用シール材またはホース材である請求項6記載のエラストマー加硫物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレン構造単位とヘキサフルオロプロピレン(HFP)構造単位とを必須の構造単位とし、かつフッ素含有量の高い新規なエラストマー性共重合体に関する。また、その共重合体を用いた加硫可能な組成物、および耐熱性や耐油性に優れたオイルシール材として有用なエラストマー加硫物にも関する。

【0002】

【従来の技術】 エチレン(E)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体はエラストマー性を示し、他のフッ素樹脂やエラストマーと同様に、耐熱性、耐油性、耐薬品性(特に耐アルカリ性など)に優れている。また、電気絶縁性が高く、誘電正接や誘電率が小さく、周波数依存性も小さいなど、電気的にも有利な特性を有している。とりわけ、耐アミン性や耐油性に優れることから自動車用オイルシール材として期待されており、そのような用途においてオイルに対する体積膨潤が小さいことが求められている。その有利な特性を得るために、従来より種々のE-HFP共重合体が開発されている(特開昭49-31785号、特開昭49-83738号、特開昭49-83789号、特開昭49-133442号、特開昭50-83440号、特開昭50-145457号)。

57号、特公昭50-15304号各公報、米国特許第2,549,935号明細書、米国特許第4,039,595号明細書、日本化学会誌、1980年、(1), 112～120頁、J. Polym. Sci., IX, No.6, 481～492頁(1952)など)。

【0003】 たとえば特開昭49-31785号公報には、E-HFP共重合体のエチレン含量がHFP1モルに対して5モル以下になればエラストマー性になると記載されているが、実施例ではエチレン含量が78モル%以上(フッ素含有量は45.7重量%、HFP含量は22モル%以下)の共重合体が開示されているだけである。

【0004】 同じく特開昭49-83738号、特開昭49-83789号、特開昭49-133442号、特開昭50-83440号、特開昭50-145457号および特公昭50-15304号各公報には、HFPを10～50モル%含むものが好ましいと記載されているが、これらの公報に具体的に記載されたE-HFP共重合体のHFP含量は最大で36.9モル%(フッ素含有量は57.6重量%)である(特開昭49-83738号公報の実施例2参照)。

【0005】 米国特許第2,549,935号明細書には、5～50モル%のHFPを含むものが注目されると記載されているが、実施例では37.5モル%のE-HFP共重合体が得られているに止まっている。

【0006】 米国特許第4,039,595号明細書には、HFPを15～50モル%含有する低いまたは中程度の分子量で高粘度の油状物であるE-HFP共重合体が教示されているが、実施例ではHFP含量が40モル%(フッ素含有量は59.4重量%)の油状物のものしか得られていない。

【0007】 日本化学会誌、1980年、(1), 112～120頁には、HFPの仕込み量や重合条件を種々変更してE-HFP共重合体を製造したことが報告されており、HFP含量が50モル%以上のE-HFP共重合体は得られないと結論しているが、その実験結果(表2および図1)では最高で39.8モル%(フッ素含有量は59.3重量%、実験番号EF-12)のものしか得られていない。

【0008】 さらに、この実験番号EF-12は、極限粘度(分子量)が低く、ムーニー粘度ML(1+4, 100°C)は50以下であると推定される。文献中にも記載されているように、HFP含有率が高くなると、またムーニー粘度が低くなると、加硫物性における引張強度が低下する傾向にある。このことから、実験番号EF-12は、バーオキサイド加硫を行なった場合の引張強度などの加硫物性は、実用上充分なものではないと推定される。

【0009】 WO94/24175号パンフレットには、エチレン-HFP-TFE共重合体が開示されてい

る。しかし、実施例中に記載のあるもつともフッ素含有量が高い共重合体でも、フッ素含有量は57.5重量%（実施例4）であり、その加硫物の物性（耐油性など）は不充分である。

【0010】J. Polym. Sci., IX, No. 6, 481~492頁（1952）には、HFP/エチレンを重量比で50/18にて仕込んで乳化重合した実験が開示されているが、得られた共重合体のHFP含量は7.6モル%でフッ素含有量が23.1重量%であり、低分子量で機械的強度に劣る弾性体であったと報告されている。

【0011】このように従来から高HFP含量のE-HFP共重合体を製造しようとする試みが行なわれてきたが、現実にはエチレンとHFPを中心とした共重合体でかつフッ素含有量が60重量%以上のものはなかったのである。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明はエチレンとヘキサフルオロプロピレンを中心とした共重合体であってフッ素含有量が60重量%以上のエチレン-ヘキサフルオロプロピレン（E-HFP）系共重合体を提供することを目的とする。

【0013】また、このE-HFP系共重合体を用いた加硫可能な組成物、およびその組成物から得られる加硫物がオイルに対する体積膨潤率が小さいことから、自動車用シール材またはホース材として特に有用なエラストマー加硫物を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、エチレン構造単位35~60モル%、HFP構造単位25~50モル%およびこれらと共に重合可能なモノマーから誘導される構造単位0~15モル%からなる共重合体であって、フッ素含有量が60重量%以上で、数平均分子量が3000~500000のE-HFP系共重合体に関する。

【0015】また、このE-HFP系共重合体と加硫剤とを含む加硫可能な組成物およびこの加硫可能な組成物を加硫して得られるエラストマー加硫物、特に自動車用シール材またはホース材に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のE-HFP系共重合体は、前記のとおり、エチレン構造単位35~60モル%、HFP構造単位25~50モル%およびこれらと共に重合可能なモノマーから誘導される構造単位0~15モル%からなる共重合体であって、フッ素含有量が60重量%以上で、数平均分子量が3000~500000のE-HFP系共重合体である。

【0017】数平均分子量が3000~10000の場合、適当な官能基を導入して、液状ゴムとして使用することができる。また、分子量をムーニー粘度（1+4,

100°C）で表現した場合、ムーニー粘度（1+4, 100°C）は60~200の範囲に入るものが、加硫物の引張強度の高さ、混練りのしやすさから好ましい。より好ましくは、100~200の範囲のムーニー粘度（1+4, 100°C）を有するものである。

【0018】共重合可能な他のモノマーとしては、たとえばテトラフルオロエチレン（TFE）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、プロピレンなどの1種または2種以上があげられ、特に生産性の向上が図れる点からTFE、CTFEが好ましい。

【0019】共重合割合は、エチレン/HFP/他のモノマーがモル%で35~60/25~50/0~15、好ましくは45~60/35~50/0~10である。さらに重合生産性がよく、分子量を高くしやすいなどの点から、最も好ましくはエチレン/HFP/TFEがモル%で45~60/35~50/1~10である。

【0020】また本発明のE-HFP系共重合体は、フッ素含有量が60重量%以上、好ましくは61重量%以上と大きいものである。

【0021】本発明のE-HFP系共重合体の製造は、一般的なラジカル重合法により行なうことができる。重合形態は乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合のいずれも採用できるが、工業的に実施が容易で高分子量を得やすいことから、乳化重合法が有利である。

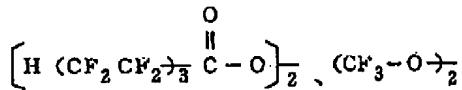
【0022】ラジカル重合に使用するラジカル重合開始剤としては、たとえば有機または無機の過酸化物、過硫酸塩、アゾ化合物などが使用できる。

【0023】有機過酸化物としては、たとえば2,5-ジメチル-2,5-ビス（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド；イソブチルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニックアシッドパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド；ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート；1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシビラート、t-ブチルパーオキシビラート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、

2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ヘキシルパーオキシイソブチルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソブチルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、クミルパーオキシネオデカノエートなどのパーオキシエステル類；p-メタンハイドロパーオキサイド、ジイソブロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；

【0024】

【化1】



【0025】などがあげられる。

【0026】これらのうち、重合速度が速く、得られる共重合体の分子量が高い点から、パーオキシエステル類、特にt-ブチルパーオキシピバレートが好ましい。

【0027】過硫酸塩としては、たとえば過硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなどのアルカリ金属塩などがあげられる。これらのうち水溶性が高い点から過硫酸アンモニウムが好ましい。

【0028】無機過酸化物としては、たとえば過酸化水素があげられる。

【0029】また過酸化物と過硫酸塩の場合、還元剤と組み合わせて使用することも可能である。

【0030】これらと組み合せてレドックス開始剤を形成する還元剤としては、金属イオン、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)またはその塩、水溶性チオ硫酸塩、亜硫酸塩などが好適である。

【0031】金属イオンとしては、たとえば鉄、銅、銀、セリウム、コバルト、ニッケルなどのイオンが好ましくあげられる。これらはたとえば硫酸塩、塩化物、硫酸アンモニウム塩、硝酸塩などの形で供給される。

【0032】エチレンジアミン四酢酸(EDTA)は遊離の形で使用してもよいが、2ナトリウム塩の形が好ましい。

【0033】水溶性チオ硫酸塩、亜硫酸塩としては、チ

オ硫酸塩、亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、ピロ亜硫酸塩が好ましい。

【0034】特に好ましいレドックス開始剤としては、ラジカル重合開始剤としてパーオキシエステル類または過硫酸塩を用い、還元剤として鉄イオン(硫酸鉄)とEDTA(またはその塩)とヒドロキシメタンスルフィン酸塩を用いた組合せなどがあげられ、そのうちt-ブチルパーオキシピバレート(ラジカル重合開始剤)と鉄イオン(硫酸鉄)とEDTA(またはその塩)とヒドロキシメタンスルフィン酸塩を用いた組合せが、低温での重合反応速度が大きく、分子量の調節が容易な点から最も好ましい。

【0035】ラジカル重合開始剤と還元剤との割合は、好ましくはラジカル重合開始剤を1~100ミリモル/リットル(乳化重合系における水性媒体中の濃度。以下同様)、特に5~50ミリモル/リットル、金属イオン(金属塩、特に鉄塩)を0.005~5ミリモル/リットル、特に0.01~1ミリモル/リットル、EDTAを0.005~5ミリモル/リットル、特に0.01~1ミリモル/リットル、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩を0.5~100ミリモル/リットル、特に5~50ミリモル/リットルとする。

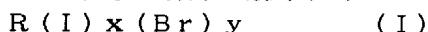
【0036】これらのうち、金属(鉄)イオンとEDTAの仕込み量や比率を変化させることにより、重合反応速度や得られる共重合体の分子量をコントロールすることができる。

【0037】アゾ化合物としては、たとえばシアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオニアミド]、ポリジメチルシロキサンセグメント含有マクロアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルベンタン)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオニアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオニアミド)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド]、2, 2'-アゾビスイ

ソブチルアミド二水和物、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]などがあげられる。

【0038】ラジカル重合開始剤はモノマー全量の0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%とする。

【0039】また、重合法としてヨウ素移動重合法(特開昭53-125491号公報参照)も採用することができる。その場合、一般式(I):



(式中、Rは炭素数1~16の飽和もしくは不飽和の2価のフルオロ炭化水素基または2価のクロロフルオロ炭化水素基または炭素数1~3の飽和もしくは不飽和の2価の炭化水素基であり、xおよびyは0、1または2であり、x+y=2である)で表わされる化合物の存在下に重合するとき、重合速度が大きくなる点で有利である。

【0040】式(I)の化合物としては、たとえば1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、1,3-ジヨード-2-クロロパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,5-ジヨード-2,4-ジクロロパーフルオロベンタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン、1,12-ジヨードパーフルオロデカン、1,16-ジヨードパーフルオロヘキサデカン、ヨードメタン、1,2-ジヨードエタン、1,3-ジヨード-n-プロパン、CF₂Br₂、BrCF₂CF₂Br、CF₃CBrCF₂Br、CFC1Br₂、BrCF₂CFC1Br、CFBrC1CFC1Br、BrCF₂CF₂CF₂Br、BrCF₂CFBrOCF₃、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、2-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、ベンゼンの各種置換位置のモノヨードモノブロモ置換体、ジヨードモノブロモ置換体、モノヨードジブロモ置換体、(2-ヨードエチル)および(2-ブロモエチル)置換体などがあげられる。

【0041】これらの中でも、重合反応性、架橋反応性、入手の容易さなどから、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、ヨードメタンなどが好ましい。

【0042】そのほかのヨウ素含有モノマーとして、たとえば特公平5-63482号公報や特開昭62-12734号公報に記載されているパーフルオロ(6,6-ジヒドロ-6-ヨード-3-オキサ-1-ヘキセン)、パーフルオロ(5-ヨード-3-オキサ-1-ペンテン)などのパーフルオロビニルエーテルのヨウ素化物も共重合できる。

【0043】乳化重合の場合、重合温度は0~150

℃、重合時間は0.5~100時間でよい。

【0044】また、乳化重合の場合、重合生成物を通常、凝析法により分離回収する。この凝析工程では、金属塩を使用するいわゆる塩析のほか、金属の混入を回避したい場合は酸を加えて凝析させてもよい。また、凍結による凝析方法も採用できる。

【0045】かくして得られる本発明のE-HFP系共重合体は、つきの物性を有している。

数平均分子量(ポリスチレン換算): 3000~500000

重量平均分子量: 5000~2000000

フッ素含量: 60重量%以上

ガラス転移温度: -10~+15℃

【0046】本発明のE-HFP系共重合体はエラストマー性であっても液状であってもよい。ただし、後述するように、いずれの性状であっても加硫後にはエラストマー性を呈する必要がある。

【0047】本発明はさらに、前記E-HFP系共重合体と加硫剤、要すれば加硫助剤からなる加硫用組成物に関する。

【0048】加硫剤の配合量は加硫剤の種類および共重合体の組成(キュアサイトの数など)に応じて従来と同様の範囲内で適宜選定すればよい。通常、共重合体100重量部(以下、「部」という)あたり0.5~10部である。また加硫助剤についても同じく従来の範囲内で選定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.2~10部である。

【0049】本発明のE-HFP系共重合体は、フッ素ゴムの特性を維持したまま耐アミン性が向上している。

【0050】本発明の加硫用組成物の加硫法はパーオキサイド加硫法や放射線加硫法が採用できる。

【0051】パーオキサイド加硫に用いる加硫剤である過酸化物としては、通常、熱や酸化還元剤の存在下で容易にパーオキシラジカルを発生する有機系の過酸化物が好ましく使用される。具体例としては、たとえば1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、α,α-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゼン、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)2-メチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シク

ロヘキサン、1, 1-ビス(テープチルパーオキシ)3, 3, 5-トリエチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(テープチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(テープチルパーオキシ)シクロドデカン、テー-ヘキシルパーオキシベンゾエート、テープチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(テープチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4, 4-ビス(テープチルパーオキシ)ペンタン酸、ジテープチルパーオキシソフタレート、2, 5-ジエチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどがあげられる。これらの中でもジアルキル系、パーオキシエステル系、とくにテープチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイドが好ましい。

【0052】有機過酸化物の使用量は有機過酸化物中の活性な-0-0-結合量、分解温度などを考慮して適宜決定すればよく、通常、共重合体100部あたり0.5~10部、好ましくは1.0~5部である。

【0053】有機過酸化物によるパーオキサイド加硫では、加硫助剤を使用することにより、硬化(加硫)が顕著に促進される。そうした加硫助剤としては従来より使用されているものがあげられ、たとえばトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタレートアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられ、とくにトリアリルイソシアヌレートが好ましい。使用量は、共重合体100部あたり通常、0.2~10部、好ましくは0.5~5部である。

【0054】パーオキサイド加硫は、従来と同様に行なうことができる。たとえば、本発明の共重合体と加硫剤、要すれば加硫助剤、さらには適宜混合可能な他の添加剤とをロール練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100~200°Cで、時間5~60分間、圧力2~10MPa程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は温度150~300°Cで、時間30分間~30時間程度の範囲から採用される。

【0055】本発明においては、さらに必要に応じて充填剤、加工助剤、老化防止剤などを加えることができる。

【0056】充填剤としては、たとえば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化チタン、酸化鉄、酸化銀、酸化クロム、酸化ビスマス、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化銅などの金属酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩；二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化銅などの金属硫化物；硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムなど

の硫酸塩；ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸アルミニウムなどのケイ酸塩；そのほかハイドロタルサイト、リトポン(硫酸亜鉛と硫酸バリウムの混合物)、グラファイト、カーボンブラック、ランプブラック、フッ化カーボン、フッ化カルシウム、コークス、フッ素樹脂粉末または繊維、カーボン繊維などがあげられる。

【0057】特に耐磨耗性、金属接着性、潤滑性の向上に寄与する点から、特開平8-27343号公報および特開平8-151565号公報に記載のモース硬度6以上の無機粉体である酸化クロム、酸化ケイ素、酸化鉄粉末；特開平7-188500号公報記載のカーボンが突き刺さったポリテトラフルオロエチレン粉末；特開昭56-151739号公報記載の充填剤を充填したフッ素樹脂を主成分とする材料にて作製した繊維；カーボン繊維とフッ素樹脂を主成分とする材料の繊維；特公平5-64177号公報記載のメタケイ酸カルシウムまたはグラファイトが好ましく、さらに機械的強度および圧縮永久歪みの向上が顕著な点からカーボンブラック、酸化ケイ素が好ましい。

【0058】加工助剤としては、たとえばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド；ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、オレイン酸エチル、オレイン酸ブチルなどの高級脂肪酸エステル；ステアリン酸アミンなどの高級脂肪酸アミン；エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングルコールなどのポリオール；ワセリン、パラフィンなどの脂肪族炭化水素；そのほか石油系ワックス、シリコーンオイル、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどがあげられる。

【0059】また、他の合成ゴムをブレンドすることも可能である。具体的な合成ゴムの例示としては、たとえばアクリルゴム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、シリコーンゴム、フッ化ビニリデン系フッ素ゴム、エチレン-アクリル共重合体ゴムなどを挙げることができるが、これらのみに限られるものではない。

【0060】老化防止剤としては、4, 4-ビス(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノ

リン重合体、トリス（ノニルフェニル）ホスファイトなどがあげられる。

【0061】放射線加硫法を採用する場合にも、パーオキサイド加硫法と同様に加硫助剤、充填剤、加工助剤、老化防止剤などを加えて加硫させてもよい。

【0062】本発明の製造法により得られるエラストマーを使用した加硫性組成物は、通常の金型成形のほか、押し出し、トランスファー、カレンダー、ロールコート、はけ塗り、含浸などの連続成形加工法により、シート、パイプ、ロッド、チューブ、アングル、チャンネル、引布、塗布板などの成形物などに成形加工され得る。その他公知の各種成形加工法によって異形品、特殊成形品、たとえばスponジ状ラバーなどにも成形加工され得る。また、フィルム状、テープ状の成形物に一次加工して、これを積層、張付、巻付などの二次加工によってさらに成形加工することもできる。このように成形加工された組成物は、前述のような加硫手段によって加硫物にされる。また、溶液状にて塗布、含浸、噴霧などで基材表面に適用した後加硫したり、加硫配合したフィルム状ないしシート状物にて積層して加硫接着したり、さらには加硫したフィルム状ないしシート状物を基材表面に接着積層したりすることにより加硫被膜を形成させることもでき、種々多様な加硫ゴム製品を提供できる。

【0063】かくして得られる加硫物は前記のとおり、優れた耐熱性、耐油性、耐アミン性、耐薬品性を有しており、自動車産業、航空機産業、半導体産業、食品産業、化学産業における各種部品に使用できる。とくに、耐熱性、耐油性、耐アミン性を活かして、オイルシール用の部品、たとえば自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールなどに好適である。そのほかの好適な成形品をつぎに列挙する。

【0064】一般的適用成形品：自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、O-リング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブ、電線被覆材に、また化学プラントにおける同様のパッキング、O-リング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、O-リング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、O-リング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、O-リング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線被覆材、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロールブレードなどへの用途に好適である。

【0065】さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

【0066】(イ) 自動車関連

本発明で得られるエラストマーは、高い耐熱性と自動車用のオイルに添加される主としてアミン系添加剤（具体的にはコハク酸イミド類、金属ジアルキルジカーバメート類）に対して優れた耐性を示し、しかもオイル自体に對しても体積変化が少ないため、自動車用オイル、たとえばオートマチックトランスマッションフルード（ATF）やエンジンオイル、デファレンシャルギヤオイルに対する各種部材や成形品として好適である。特に、ガソリン車やディーゼル車のエンジンオイルのシール材、ホース材；各種トランスマッションオイルのシール材、ホース材；各種ギヤオイルのシール材、ホース材；これらのオイルの環境を感知するためのセンサー線の被覆材などといった、オイルと接触し得るエラストマー成形品の材料として好適である。

【0067】より具体的には、

①シール用途：

- ・クランクシャフトシール、
- ・エンジンシリンダースリーブのO-リング、ガスケット
- ・ウェットシリンダースリーブのO-リング、ガスケット
- ・パワーピストンパッキン、
- ・シリンダーライナーのシール、
- ・バルブシステムのシール、
- ・自動変速機のフロントポンプシール、
- ・リアーアクスルビニオンシール、
- ・ユニバーサルジョイントのガスケット、
- ・スピードメーターのピニオンシール、
- ・フートブレーキのピストンカップ、
- ・トルク伝達のO-リング、オイルシール
- ・排ガス再燃焼装置のシール、
- ・ベアリングシール、
- ・デファレンシャルシール（ドライブピニオン用シール、サイド用シール）、
- ・デファレンシャル用ガスケット、O-リング、
- ・手動変速機用オイルシール、ガスケット、O-リング、パッキン、
- ・自動変速機用オイルシール、ガスケット、O-リング、パッキン、
- ・無段変速機（ベルト式またはトロイダル式）用オイルシール、ガスケット、O-リング、パッキン、
- ・ホイールベアリングシール、
- ・ラジエータのシール、ガスケット、O-リング、
- ・オイルクーラーのシール、ガスケット、O-リング、
- ・パワーステアリングのシール、ガスケット、O-リング

【0068】②ホース用途：

- ・手動変速機用オイルホース、
- ・自動変速機用ATFホース、

・無断変速機（ベルト式またはトロイダル式）用CVT
Fホース、

・EGRチューブ、
・ツインキャブチューブ、
・ラジエータ用ホース、

・オイルクーラー用ホース、
・パワーステアリング用ホース

【0069】④ダイヤフラム用途：

・キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

【0070】④電装品用途：

・電線被覆材、
・絶縁材、
・シース、
・クーラーホース、
・チューブ、
・リング、
・パッキン

【0071】④他の用途：

・防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
・再燃焼装置用ホース

【0072】(ロ) 化学工業関連

①シール用途：

・化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
・熱交換器のシール、
・硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
・農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
・ガス配管のシール、
・メッキ液用シール、
・高温真空乾燥機のパッキン、
・製紙用ベルトのコロシール、
・燃料電池のシール、
・風洞のジョイントシール

【0073】②ロール用：

・耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

【0074】④他の用途：

・耐酸ホース（濃硫酸用）、
・ガスクロマトグラフィー、pHメーターのチューブ結合部のパッキン、
・塩素ガス移送ホース、
・ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、
・分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品、
・スチームホース

【0075】(ハ) 一般機器、機械関連

①シール用途：

・油圧、潤滑機械のシール、
・ペアリングシール、
・乾式複写機のシール、
・ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
・六フッ化ウランの濃縮装置のシール、

・サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
・自動包装機のシール

【0076】②他の用途：

・印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、

・塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、

・プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、

・乾式複写機のベルト、ロール、

・空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、

・印刷機のロール、ベルト、

・酸洗い用絞りロール、

・ドライクリーニング機器のパイプ、ホース、フレキシブルジョイント

【0077】(ニ) 航空機関連

・ジェットエンジンバルブシステムシール、

・燃料供給用ホース、ガスケットおよびO-リング、

・ローテーティングシャフトシール、

・油圧機器のガスケット、

・防火壁シール

【0078】(ホ) 船舶関連

・スクリューのプロペラシャフト船尾シール、

・ディーゼルエンジンの吸排気用バルブシステムシール、

・バタフライバルブのバルブシール、

・バタフライ弁の軸シール

【0079】(ヘ) 食品、医薬関連

・プレート式熱交換器のシール、

・自動販売機の電磁弁シール、

・薬栓、

・食品加工処理機用ゴム材料（たとえば熱交換器ガスケット、ダイヤフラム、O-リングなどの各種シール、配管、ホース、サニタリーパッキング、バルブパッキング、充填時のビンなどの口と充填剤の間のジョイントとして使用される充填用パッキング）、

・酒類、清涼飲料水などの製品や充填装置、食品殺菌装置、醸造装置、湯沸し器、各種自動食品販売機などのパッキング、ガスケット、チューブ、ダイヤフラム、ホース、ジョイントスリーブ

【0080】(ト) 電機関連

・新幹線の絶縁油キャップ、

・液封型トランスのベンチングシール、

・油井ケーブルのシャケット、

・電機絶縁材料（たとえば各種電気機器の絶縁用スペーサ、ケーブルのジョイントや末端部などに用いる絶縁テープ、熱収縮性のチューブなどに使用される材料）、

・高温雰囲気で用いられる電気および電子機器材料（たとえばモータ用出線材料、高熱炉まわり電線材料）

【0081】さらに、上記で得られる成形体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズ

マニアレス液晶パネル、フィールドエミッショニングディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッティング装置、酸化拡散装置、スペッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロール、ライニング、コーティング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロールとしても用いることができる。

【0082】その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイヤフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

【0083】また、その他の用途として、前記の加硫被膜を形成させて使用するものがある。具体的には以下のような用途を示すことができる。

- ・複写機用非粘着耐油ロール、
- ・耐候結氷防止用ウエザーストリップ、
- ・輸液用ゴム栓、
- ・バイアルゴム栓、
- ・離型剤、
- ・非粘着軽搬送ベルト、
- ・自動車エンジンマウントのプレーガスケットの粘着防
止被膜、
- ・合成繊維の被覆加工、
- ・パッキング被覆薄層をもつボルト部材または継ぎ手

【0084】

【実施例】 つに、本発明を実施例に基づいてさらに具體的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

【0085】 実施例1

3リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水1.5リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム75gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)を830g仕込み、オートクレーブ内温度を65℃に昇温し、ついでエチレン17gをオートクレーブ内の圧力が2.4MPaG(24.5kg/cm²G)になるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置し、ついで過硫酸アンモニウム(APS)0.45gを水に溶かした溶液を窒素ガスで圧入して反応を開始した。反応が進行するにしたがって圧力が低下するので、その圧力低下をエチレンおよびHFを加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で

80時間反応させた。また反応終了までにAPSを合計5.3g添加した。

【0086】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩化カルシウム水溶液にて凝析し、イオン交換水で洗浄後120℃で恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を490gを得た。また、重合速度は4g／リットル・時間であった。

【0087】この重合生成物を¹H-NMR、GPCおよびDSCといった分析法で共重合組成、分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン54.9モル%およびHFP 45.1モル%の共重合体であり、数平均分子量（ポリスチレン換算）は19000、重量平均分子量は36000、フッ素含量は61.9重量%、ガラス転移温度は-4℃であった。また、つぎの方法でムーニー粘度を測定したところ、ML（1+4, 100℃）36、ML（1+10, 100℃）28であった。

【0088】(ムーニー粘度) ASTM-D1646およびJIS K6300に準拠して測定する。

測定機器：（株）上島製作所製の自動ムーニー粘度計
ローター回転数：2 r.p.m.

測定溫度：100°C

【0089】塞施例2

4.7リットルの内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水23.5リットル、パーカルオロオクタン酸アンモニウム1175g、リン酸水素2ナトリウム12水和物185g、水酸化ナトリウム18.8g、バーブチルPV(ターブチルパーオキシビラート70重量%含有、日本油脂(株)製)58gおよびターブタノール865gを仕込み、充分に窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)13.02gを仕込み、15℃に温調し、ついで予め混合しておいたエチレン/テトラフルオロエチレン(エチレン87.7モル%)混合ガス411gをオートクレーブの内圧が0.85MPaG(8.5kgf/cm²G)になるまで圧入した。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置した。

【0090】イオン交換水800gに硫酸鉄(II)7水和物0.276g、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩2水和物0.326g、ヒドロキシメタンスルファン酸ナトリウム塩2水和物46gを溶解し、窒素ガスにてバブリングした。この溶液をオートクレーブにプランジャーポンプにて仕込み、反応を開始した。反応が進行するにしたがい圧力が低下するので、圧力低下をエチレン/テトラフルオロエチレン(エチレン91.7モル%)の混合ガスを加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で33.5時間反応させた。

【0091】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩化カルシウム水溶液にて凝析し、イオン交換水で洗浄後120℃で恒量になるまで

乾燥して、エラストマー性の重合物質を5600g得た。また、重合速度は7.1g/リットル・時間であった。

【0092】この重合組成物について、¹H-NMR、¹⁹F-NMRにて共重合組成、他は実施例1と同様にして分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン=54.1/40.7/5.3、数平均分子量(ポリスチレン換算)は28,000、重量平均分子量(ポリスチレン換算)は45,000、フッ素含量は61.9重量%、ガラス転移温度は+2°Cであった。また、ムーニー粘度は、ML(1+4,100°C)147、ML(1+10,100°C)128であった。

【0093】比較例1

実施例1において、2リットルのオートクレーブを用い、イオン交換水を890g入れ、パーフルオロオクタン酸アンモニウムを44g添加し、エチレンおよびHFPの初期の仕込み量をそれぞれ70gおよび550gとし、重合温度を65°C、重合圧力を5.88MPaとしたほかは同様にしてエラストマー性のE-HFP共重合体を290g得た。また、重合速度は15g/リットル・時間であった。

【0094】このE-HFP系共重合体について、実施例1と同様にして共重合組成、分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン65モル%およびHFP35モル%の共重合体であり、数平均分子量(ポリスチレン換算)は110000、重量平均分子量は910000、フッ素含量は56.3重量%、ガラス転移温度は-7.3°Cであった。また、ムーニー粘度は、ML(1+4,100°C)100、ML(1+10,100°C)94であった。

【0095】比較例2

4.7リットルの内容積のステンレス製オートクレーブにイオン交換水23.5リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム470g、リン酸水素2ナトリウム12水和物185g、水酸化ナトリウム18.8g、パープルPV(t-ブチルアルコール55.2g、パープルPV(t-ブチルパーオキシペラレート70重量%含有、日本油脂(株)製)58gおよびt-ブタノール865gを仕込み、充分に窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)13.02gを仕込み、15°Cに温調し、ついでエチレン1622gをオートクレーブの内圧が2.2MPaGになるまで仕込んだ。電磁式攪拌機で系を攪拌しながら圧力が一定になるまで放置した。

【0096】イオン交換水800gに硫酸鉄(II)7水和物0.359g、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩2水和物0.423g、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩2水和物46gを溶解し、窒素ガスにてバーリングした。この溶液をオートクレーブにプランジャーポンプにて仕込み、反応を開始した。反応が進

行するにしたがい圧力が低下するので、圧力低下をエチレンを加えることにより補い、一定圧力かつ一定温度で36時間反応させた。

【0097】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩化カルシウム水溶液にて凝析し、イオン交換水で洗浄後120°Cで恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を5500g得た。また、重合速度は6.5g/リットル・時間であった。

【0098】この重合組成物について、¹H-NMR、¹⁹F-NMRにて共重合組成、他は実施例1と同様にして分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン/ヘキサフルオロプロピレン=63.9/36.

1、数平均分子量(ポリスチレン換算)は112000、重量平均分子量(ポリスチレン換算)は873000、フッ素含量は57.1重量%、ガラス転移温度は-7°Cであった。また、ムーニー粘度は、ML(1+4,100°C)99、ML(1+10,100°C)84であった。

【0099】実施例3

3リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水1.5リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム75g、水酸化ナトリウム1.2g、リン酸水素2ナトリウム塩12水和物11.8g、t-ブチルアルコール55.2g、パープルPV(t-ブチルパーオキシペラレート70重量%含有、日本油脂(株)製)3.68gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)を826g仕込み、15°Cに温調し、ついで予め混合しておいたエチレン/TFE(87.7/12.3、モル%)混合モノマー26gをオートクレーブの内圧が0.85MPa・Gになるまで圧入した。オートクレーブ内を電磁式攪拌機で攪拌しながら温度15°Cで圧力が一定(0.85MPa・G)になるまで放置した。温度と圧力が一定になったときに、イオン交換水50gに硫酸鉄(II)7水和物0.018g、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩2水和物0.021gおよびヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩2水和物2.9gを溶解した水溶液をチッ素ガスでバーリングしたのちプランジャーポンプにて仕込み反応を開始した。

【0100】反応が進行するにしたがって圧力が低下してくるのでその圧力低下をエチレン/TFE(91.7/8.3、モル%)混合モノマーを追加することにより補い、一定の温度および圧力(15°C、0.85MPa・G)にて31.25時間重合反応を行なった。

【0101】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩酸にて凝析し、イオン交換水で洗浄後120°Cで恒量になるまで乾燥して、エラストマー性の重合生成物を330g得た。また、平均重合速度は7g/hr/リットル水であった。

【0102】このE-HFP-TFE共重合体について、実施例1と同様にして共重合組成、分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン54.0モル%、HFP40.4モル%およびTFE5.6モル%の共重合体であり、数平均分子量(ポリスチレン換算)は44000、重量平均分子量は62000、フッ素含量は61.9重量%、ガラス転移温度は+2°Cであった。また、ムーニー粘度はML(1+4, 100°C) 149、ML(1+10, 100°C) 138であった。

【0103】実施例4

6リットルの内容積のステンレススチール製オートクレーブに、イオン交換水3リットル、パーフルオロオクタン酸アンモニウム150g、水酸化ナトリウム2.4g、リン酸水素2ナトリウム塩12水和物24g、t-ブチルアルコール108g、パープルPV(t-ブチルパーオキシビラート70重量%含有、日本油脂(株)製)7.6gを仕込み、充分窒素で置換した後、真空状態でヘキサフルオロプロピレン(HFP)を1640g仕込み、15°Cに調温し、ついで予め混合していたエチレン34gをオートクレーブの内圧が0.85MPa・Gになるまで圧入した。オートクレーブ内を電磁式攪拌機で攪拌しながら温度15°Cで圧力が一定(0.85MPa・G)になるまで放置した。温度と圧力が一定になったときに、イオン交換水100gに硫酸鉄(II)7水和物0.011g、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム塩2水和物0.015gおよびヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム塩2水和物5.7gを溶解した水溶液をチッ素ガスでバーリングしたのちブランジャーポンプにて仕込み反応を開始した。

【0104】反応が進行するにしたがって圧力が低下していくのでその圧力低下をエチレンを追加することにより補い、一定の温度および圧力(15°C、0.85MPa・G)にて6時間重合反応を行なった。

【0105】反応終了後、残存モノマーを大気中に放出し、得られた乳化分散体を塩酸にて凝析し、イオン交換水で洗浄後120°Cで恒量になるまで乾燥して、エラストマーリ性の重合生成物を540g得た。また、平均重合速度は3g/hr/リットル水であった。

【0106】このE-HFP共重合体について、実施例1と同様にして共重合組成、分子量およびガラス転移温度を測定したところ、エチレン54.3モル%およびHFP45.7モル%の共重合体であり、数平均分子量(ポリスチレン換算)は26000、重量平均分子量は37000、フッ素含量は62.1重量%、ガラス転移温度は-5°Cであった。また、ムーニー粘度はML(1+4, 100°C) 100、ML(1+10, 100°C)

92であった。

【0107】実施例5~8および比較例3~5

実施例1~4および比較例1~2でそれぞれ製造したエラストマーリ性共重合体を使用し、この共重合体100部にカーボンブラック(MT-C)30部、パーオキサイド系加硫剤(パープルZ)3.7部、加硫助剤(トリアリルイソシアヌレート((株)日本化成製)2.5部および受酸剤(MgO)3部を混合し、オーブンロールを用いて常温にて混練し、得られた組成物を配合Aとした。

【0108】また、受酸剤(MgO)を混合しない以外は配合Aと同様に混合し、混練し、得られた組成物を配合Bとした。

【0109】いずれの配合物もロールへの密着性がよく、混練が容易であった。得られたゴムコンパウンドを金型に入れ、プレス加硫により一次加硫し、ついでオーブン加硫により二次加硫して加硫物を製造した。

【0110】得られた加硫物の常態物性、耐油性、耐アミン性および耐熱性をつきの方法で測定した。結果を表1に示す。

【0111】(常態物性) JIS K6251(1993)に従い、引張破断強度(TB)および引張破断伸び(EB)を測定する。

【0112】(耐油性) つぎに示すオイル中に、175°Cで表1に示す時間浸漬後の体積変化率(%)を測定する。

【0113】オイルの種類:

エンジンオイルA: ASTM SF105G

エンジンオイルB: I RM903

ATFオイル: DEXRON III (TEXACO社製)

デファレンシャルオイル浸漬フォードスペックオイル: M2C118A/M2C192A=6/94(重量比)の混合物

【0114】なお、M2C118AはD. A. STUART社製STURACO 7098LOであり、M2C192AはCITGO Petroleum社製のFORD M2C192-A、75W-140である。

【0115】(耐アミン性) エンジンオイルA(ASM SF105G)中に、175°Cで336時間浸漬後の強度変化率(%)を測定する。

【0116】(耐熱性) 空気中にて175°C×336時間、200°C×336時間および230°C×70時間曝露後の強度変化率(%)を測定する。

【0117】

【表1】

表 1

実施例番号	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4	比較例 5
使用した共重合体 配合の種別	実施例 1 A	実施例 2 B	実施例 3 B	実施例 4 B	比較例 1 A	比較例 1 B	比較例 2 B
H F P 含量 (モル%)	45.1	40.7	40.4	45.7	34.8	34.8	36.1
T F E 含量 (モル%)	0	5.3	5.6	0	0	0	0
フッ素含量 (重量%)	61.9	61.9	61.9	62.2	56.3	56.3	57.1
ムード粘度 ML (1+4, 100°C)	36	147	149	100	100	100	99
ML (1+10, 100°C)	28	128	138	92	95	95	84
常態物性							
T B (M P a G)	10	18.6	17.9	12	16.5	15.4	20.4
E B (%)	270	330	260	410	170	190	240
耐油性 (体積変化率%) (175°C)							
エンジンオイル A (336時間浸漬)	—	3	—	—	7	—	6
エンジンオイル B (72時間浸漬)	6	—	—	—	—	—	—
A T F オイル (336時間浸漬)	—	3	4	5	9	8	6
デファレンシャルオイル浸漬フォード スペックオイル (72時間浸漬)	4	—	—	—	10	—	—
デファレンシャルオイル浸漬フォード スペックオイル (336時間浸漬)	—	4	5	5	28	10	9
耐アミン性 (強度変化率%) (336時間)	—	-12	—	—	5	—	-12
耐熱性 (強度変化率%)							
175°C × 336時間	—	-5	—	—	—	—	-21
200°C × 336時間	—	-17	—	—	—	—	-51
230°C × 70時間	-17	—	-25	-37	60	-55	-48

【0118】

【発明の効果】本発明によれば、従来のフッ素ゴムに近い耐熱性、耐油性、耐薬品性などを維持しながら、必要

かつ充分な耐アミン性を有するE-H F P系共重合体を提供でき、たとえばエンジンオイルのオイルシールやホースなどとして好適な加硫物を提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 大谷 充宏

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 森川 達也

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 斎藤 秀哉

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

F ターム(参考) 3H111 AA02 BA15 BA34 DA11 DA26

DB04 DB27

4J002 BB051 BD161 EK036 EK046

EK056 FD010 FD030 FD146

FD150 GJ02 GN00

4J100 AA02P AA03R AC23R AC25R

AC26R AC27Q AC31R AE39R

CA04 CA05 CA31 DA01 DA09

DA22 DA28 DA36 HA53 HC36

JA28